



Thermodynamic and structural studies of metal complexes in solution

著者	Kurihara Makoto
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1227, 1994.3.25
発行年	1994
URL	http://hdl.handle.net/2241/6915

氏 名(本 籍)	栗 原 誠 (埼 玉 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,227 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Thermodynamic and Structural Studies of Metal Complexes in Solution (種々の溶媒中における金属錯体の熱力学的及び構造化学的研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 河 冨 拓 治
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 岡 本 健 一

論 文 の 要 旨

溶液中において金属イオンも配位子も共に溶媒和しているので、錯形成反応は金属イオンに対する溶媒分子と配位子との競争反応とみなすことができる。また、溶媒分子間相互作用も錯形成において考慮する必要がある。そのため金属イオンと配位子との相互作用についての知見を得るためには種々の溶媒中での錯形成の熱力学的パラメータを比較検討し、溶媒の効果について考察しなければならない。本論文では、単座配位子としてチオシアン酸イオン、ピリジン (py) 及びそのメチル誘導体である 2-, 3-, 及び 4-メチルピリジン (2 mepy, 3 mepy 及び 4 mepy) と、二座配位子の 2, 2'-ビピリジン (bpy) を選び、これらの配位子と金属イオンとの錯形成反応に及ぼす溶媒効果や配位子の置換基効果を検討した。実際には錯体の安定度定数とともに錯形成のエンタルピー変化をカロリメトリーにより決定し、あわせて溶液 X 線回折法及び EXAFS 法により錯体の構造解析を行い、そのデータを基に熱力学的パラメータを解釈することにより行った。研究は大きく次の三つに分けられる。

1) 水, N, N-ジメチルホルアミド (DMF), N, N-ジメチルアセトアミド (DMA) 中で生成する Fe (III) チオシアナト錯体の化学種を明らかにし, DMF, DMA 中における Fe (III) イオンの構造解析を行った。カロリメトリー測定の結果, 水溶液中ではモノからトリ錯体の, DMF 中ではモノからペンタ錯体の, DMA 中ではモノからヘキサ錯体の生成を明らかにし, EXAFS 法により Fe (III) イオンはいずれの溶媒中でも 6 配位八面体構造であることを決定した。錯形成は水より DMF, DMA において有利であるが, これは DMF, DMA が水よりも構造的性が低く, 脱溶媒和された分子が大きな自由度を獲得し, そのためエントロピー的に有利になると考えられる。エンタルピー変化は水より DMF, DMA 中において吸熱的であるが, これは溶媒のドナー性が水よりも大きく, DMF, DMA 中で

より大きなエネルギーを Fe (III) と溶媒との結合切断に要するからである。

2) DMF 中って py, 3 mepy, 4 mepy と Mn (II), Zn (II) が生成する錯体種を決定し, Mn (II) 錯体については構造解析を行い, 熱力学的パラメータを構造化学的な見地から検討し, 置換基効果を議論している。カロリメトリーにより, py, 3 mepy, 4 mepy のそれぞれについて, Mn (II) はモノ錯体のみが, Zn (II) はモノ及びジ錯体が生成することを明らかにした。錯形成のエンタルピー変化は, いずれの錯体についても発熱的である。これは py のドナー性が DMF よりも大きなためと考えられる。エントロピー変化は全て負の値であり, そのため錯体の安定性は低くなっている。溶液 X 線回折測定から, モノ錯体は 6 配位八面体構造で, Mn (II) と結合している DMF 及び配位子分子の結合距離は溶媒和イオンと同じであるが, DMF 分子の結合角は変化していることを明らかにした。モノ錯体中での DMF と配位子分子との立体的な相互作用が大きく, エントロピー変化が大きな負の値となったものと考えられる。py, 3 mepy, 4 mepy の順に窒素原子の塩基性は大きくなり, モノ錯体の生成は Mn (II), Zn (II) とともにこの塩基性の順序で有利となっている。しかし, 3 mepy 錯体のエンタルピー変化はより吸熱的で, エントロピー変化はより正の値となっている。これは DMF 分子が大きなために, Mn (II) イオンから離れた位置での DMF 分子と 3 位のメチル基との立体的な相互作用が原因であると結論している。またアセトニトリル (AN) 中で py, 2 mepy, 3 mepy, 4 mepy と Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) が生成する錯体種を明らかにし, DMF と AN の溶媒効果について溶媒分子と配位子分子との立体的相互作用の点から議論し, 置換基効果と溶媒効果が密接に関連していることをも明らかにした。

3) 3 mepy と 4 mepy を配位子ではなく溶媒と考えて, これらの溶媒中における Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) イオンの溶媒和構造を EXAFS 法により検討し, 4 mepy 中で Zn (II) イオンの配位数は 4, 3 mepy, 4 mepy 中で Mn (II), Co (II), Ni (II) イオンの配位数は 6 であることを明らかにした。これは AN 中での 4 mepy と Zn (II) イオンの錯形成において, トリ, テトラ錯体が 4 配位構造をとることと一致する。一方, Zn (II) イオンは水や DMF, AN 中においては 6 配位構造であることが知られており, 4 mepy 中における Zn (II) イオンの反応性に興味もたれる。そこで, 4 mepy 中の Zn (II) -bpy の錯形成について検討した。その結果 4 mepy 中ではモノからトリス錯体までの生成を確認した。錯体の逐次生成の熱力学的パラメータによれば, ビス錯体生成のエンタルピーとエントロピー変化は小さな値であることから, この段階で 4 配位から 6 配位への構造変化が生じていると結論づけている。

審 査 の 要 旨

錯形成反応に対する溶媒効果についての研究はこれまで多くが配位子を単純な球として見なし得るハロゲン化物イオンに限られており, 多原子よりなる配位子を含む系の錯形成反応に対する溶媒効果の詳細な議論は皆無であった。錯形成の熱力学的パラメータを種々の系において決定し, 溶媒効果を溶媒分子のドナー性やアクセプター性ととも, 溶媒分子と配位子分子との立体的な相互作用を考慮

することによって説明でき、また溶媒効果と置換基効果が密接に関連していることも示し、大きな効果を挙げている。これらの成果は今後この分野における研究に大きく貢献するものと考えられる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。